



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 83105064.6

 Int. Cl.³: **C 22 C 38/44**
C 22 C 38/48, C 22 C 38/50

 Anmeldetag: 21.05.83

 Priorität: 04.06.82 DE 3221087

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 04.01.84 Patentblatt 84/1

 Benannte Vertragsstaaten:
 AT DE FR GB IT NL SE

 Anmelder: Thyssen Edelstahlwerke AG
 Thyssenstrasse 1
 D-4000 Düsseldorf(DE)

 Erfinder: Brandis, Helmut, Dr.-Ing.
 Forstwaldstrasse 694
 D-4150 Krefeld(DE)

 Erfinder: Oppenheim, Rudolf, Dr.-Ing.
 Uerdinger Strasse 261
 D-4150 Krefeld(DE)

 Erfinder: Kiesheyer, Heinrich, Dr.-Ing.
 Friedrich-Fröbel-Strasse 58
 D-4150 Krefeld(DE)

 Erfinder: Lennartz, Gustav, Dr.-Ing.
 Sonnenaue 51
 D-4150 Krefeld(DE)

 Erfinder: Thielmann, Rainer, Dr.-Ing.
 Wilhelmshofallee 157
 D-4150 Krefeld(DE)

 Verfahren zur Erzeugung und Verarbeitung hochlegierter nichtrostender ferritischer Chrom-Molybdän-Nickel-Stähle.

 Verfahren zur Erzeugung und Verarbeitung von Stahlerzeugnissen aus hochkorrosionsbeständigen ferritischen Chrom-Molybdän-Nickel-Stählen des Typs Superferrit mit

21	bis	31	% Chrom
1,5	bis	3,5	% Molybdän
1,0	bis	4,0	% Nickel
0,002	bis	0,04	% Kohlenstoff
0,01	bis	0,06	% Stickstoff
0,10	bis	0,60	% Niob
0,005	bis	0,50	% Zirkonium
0,005	bis	0,20	% Aluminium
	bis	0,025	% Phosphor
	bis	0,010	% Schwefel
	bis	0,25	% Titan
	bis	2,0	% Silizium
	bis	1,0	% Mangan
	bis	3,0	% Kupfer
	bis	0,01	% jeweils an Calcium, Magnesium, Cer- bzw. Cermischmetall, Bor,

Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen

Dabei ist die Gehaltssumme an Chrom, dem 8-fachen an Molybdän und dem 6-fachen an Silizium auf mindestens 40% und höchstens 50 % begrenzt. Weiterhin ist die Gehaltssumme aus den insbesondere Kohlenstoff- und Stickstoff abbindenden Elementen Niob und Zirkonium sowie aus dem 3,4-fachen vom Aluminiumgehalt und dem 1,9-fachen vom Titangehalt mindestens das 10-fache und höchstens das 20-fache der Gehaltssumme an Kohlenstoff und Stickstoff, jedoch höchstens das 12-fache dieser Gehaltssumme % (C+N) + 0,16 %.

Die nach bekannten Blasstahlverfahren hergestellten Stahlschmelzen können über Stranggußanlagen zu Guß-Knäppeln oder Gußbrammenformaten abgegossen und anschließend wahlweise ohne oder mit Zwischenabkühlung und ggf. Wiedererwärmung zu Halbfertig- oder Fertigprodukten verarbeitet werden.

Thyssen Edelstahlwerke AG

Verfahren zur Erzeugung und Verarbeitung hochlegierter nichtrostender ferritischer Chrom-Molybdän-Nickel-Stähle

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung und Verarbeitung hochlegierter nichtrostender ferritischer Chrom-Molybdän-Nickel-Stähle, die unter der eingeführten Bezeichnung "Superferrite" sich auf Grund ihrer hervorragenden korrosionschemischen und guten mechanisch-technologischen Eigenschaften für zahlreiche Anwendungsbereiche anbieten als hochkorrosionsbeständige Sonderstähle, deren technischen und wirtschaftlichen Vorteile inzwischen allgemein anerkannt und zunehmend auch genutzt werden.

Bisher können solche beispielsweise in der DE-PS 27 01 329 beschriebenen Stähle - im wesentlichen mit 18 bis 32 % Cr, bis 6 % Mo, bis 5 % Ni, bis 0,05 % C und bis 0,08 % N, mit Zusätzen von Niob, Zirkon, Aluminium und/oder Titan - nur in vergleichsweise dünnen Abmessungen, d.h. bei Blechen und Bändern bis 10 mm Dicke und bei Stabmaterial bis 60 mm $\varnothing$ mit gewährleisteten mechanischen, Korrosions-chemischen und auch Verarbeitungs- bzw. Schweißeigenschaften erzeugt und verarbeitet werden.

Die an sich wünschenswerte allgemeine und vielseitige Verwendung solcher Stähle u.a. auch im Chemie-Apparatebau wird jedoch durch deren begrenzte Liefermöglichkeiten bezüglich der Abmessungsbereiche stark eingeschränkt. Dazu ist noch darauf hinzuweisen, daß die vorab genannten Erzeugnisabmessungen bislang nur aus Stählen gemäß der DE-PS 27 01 329 hergestellt und geliefert

werden, wie anlässlich der ACHEMA 1982 (Juni 1982) als Stand der Technik in TEW-Technische Berichte 8 (1982) S. 97/110 festgestellt wird. Alle anderen vergleichbaren Superferrit-Stähle, vorzugsweise mit Titan stabilisiert, werden praktisch nur in Form von Feinblech bzw. Band insbesondere für Kondensator, Wärmetaucherrohre o.ä. erzeugt und angeboten, d.h. in Blech- bzw. Banddicken nur bis etwa 3 mm.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, nach dem derartige Stähle mit optimierter chemischer Zusammensetzung etwa im Rahmen der in DE-PS 27 01 329 vorgezeichneten Legierungsbereiche in noch erheblich dickeren Erzeugnisabmessungen als nach diesem Patent kostengünstig hergestellt und wirtschaftlich verarbeitet werden können.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß als Verfahren zur Erzeugung und Verarbeitung von Stahlerzeugnissen, d.h. Halbzeug und Fertigprodukte, aus hochkorrosionsbeständigen ferritischen Chrom-Molybdän-Nickel-Stählen mit optimierter chemischer Zusammensetzung eine kostengünstige Erschmelzung nach bekannten Blasstahlverfahren wie z.B. VOD (Vakuum-Sauerstoff-Verfahren) oder AOD (Argon-Sauerstoff-Verfahren) vorgeschlagen. Diese Stahlschmelzen werden in Stranggußanlagen zu Gußknüppel- oder Gußbrammenformaten abgegossen und anschließend wahlweise ohne oder, zwecks Lagerung, mit Zwischenabkühlung und ggf. Wiedererwärmung durch Walzen oder Schmieden zu Halbzeug oder Fertigerzeugnissen wie Knüppeln, Stäben und Schmiedestücken sowie Blechen und Bändern und schließlich auch nahtlosen und geschweißten Rohren verarbeitet.

Um diesen Verfahrensablauf, d.h. insbesondere den Abguß in Stranggußanlagen zu ermöglichen, muß die Stahlzusammensetzung im Bereich der folgenden Rahmen-Vorschrift

21	bis 31	% Chrom
1,5	bis 3,5	% Molybdän
1,0	bis 4,0	% Nickel
0,002	bis 0,04	% Kohlenstoff
0,01	bis 0,06	% Stickstoff
0,10	bis 0,60	% Niob
0,005	bis 0,50	% Zirkonium
0,005	bis 0,20	% Aluminium
	bis 0,025	% Phosphor
	bis 0,010	% Schwefel
	bis 0,25	% Titan
	bis 2,0	% Silizium
	bis 1,0	% Mangan
	bis 3,0	% Kupfer
	bis 0,01	% jeweils an Calcium, Magnesium, Cer- bzw. Cermischmetall, Bor,

gemäß den nachfolgenden Legierungsregeln optimiert bzw. eingeeignet werden; sie sind teilweise in den Bildern 1 und 4 grafisch dargestellt sind.

Um bei einer ausreichenden Lochfraßbeständigkeit - gekennzeichnet in Bild 1 durch die bekannte Wirksumme $\% (\text{Cr} + 3,3 \times \text{Mo}) \geq 30$ - die erforderliche Strukturstabilität gegen die versprödet wirkende Ausscheidung intermetallischer Phase (Sigma, Chi) zu erzielen, muß die Gehaltssumme an Chrom, dem 8fachen an Molybdän und dem 6fachen an Silizium auf mindestens 40 % und höchstens 50 % begrenzt werden nach den Gleichungen

$$\% \text{Cr} + 8 \times \% \text{Mo} + 6 \times \% \text{Si} \geq 40 \% \quad (\text{I})$$

$$\% \text{Cr} + 8 \times \% \text{Mo} + 6 \times \% \text{Si} \leq 50 \% \quad (\text{II})$$

bevorzugt werden noch engere Grenzen von mindestens 42 % und höchstens 48 % ($\text{Cr} + 8 \times \text{Mo} + 6 \times \text{Si}$).

Bevorzugt werden ferner beim Chromgehalt noch die Grenzen von mindestens 23 % bis höchstens 29 %.

Über die metallkundlichen Hintergründe für die als Patent-würdig beanspruchte Auswahl der optimalen Legierungsbereiche der Chrom- und Molybdängehalte nach Bild 1 werden in TEW-Technische Berichte (8) (1982) S. 97/110 folgende Sachverhalte aufgedeckt. Wegen der bei Molybdänzusatz - und in etwas geringerem Maße auch bei Silizium - im Vergleich zum Chrom wesentlich stärker und schneller verspröden wirkenden Neigung zur Ausscheidung von Sigma- bzw. Chi-Phase, ausgedrückt durch die Wirksumme $\% (\text{Cr} + 10 \times \text{Mo})$ bzw. erweitert durch $\% (\text{Cr} + 8 \times \text{Mo} + 6 \times \text{Si})$, verspröden z.B. bei gleicher Lochfraßbeständigkeit - auf der Basis gleicher Wirksummen $\% (\text{Cr} + 3,3 \times \text{Mo})$ - die Molybdän-reichere Stähle stärker bzw. schneller als die vergleichbaren Chrom-reicheren Stähle. Während beispielsweise nach Bild 1 die 26-3 und 28-2 CrMo-Typen praktisch gleiche Chloridbeständigkeit ($\% \text{Cr} + 33 \times \% \text{Mo} \sim 35.5$) aufweisen, zeigen sie nach Bild 2 deutlich unterschiedliche Lösungstemperaturen des Ferrits für Sigma- bzw. Chi-Phase: während diese Temperatur ($T_{G/\chi \text{ max}}$) für den 28-2-Stahl (mit 2,3 % Mo) bei rd. 840 °C liegt, wird beim 26-3 Stahl erst bei rd. 875 °C der homogene ausscheidungs-freie Ferrit erreicht. Dies hat jedoch entsprechend Bild 3 schwerwiegende Folgen: Während der 28-2-4 Nb-Stahl erst nach etwa 1,5 h Glühen bei rd. 775 °C zu rd. 75 % auf 50 J versprödet, erreicht der 26-3-3 Ti-Stahl schon nach rd. 10 min Glühen bei rd. 800 °C den gleichen Versprödungszustand. Noch wesentlich schneller verspröden der 25-4-4 Ti-Stahl (nach rd. 1 min Glühen bei rd. 860 °C) und besonders kritisch der 29-4-2-Stahl, der bereits schon nach rd. 10 sec Glühen bei rd. 800 °C den gleichen Versprödungsgrad erreicht und damit nur zu wenige mm dicken Blechen zu verarbeiten ist - insbesondere auch hinsichtlich der Schweiß-eignung.

Um durch eine möglichst geringe Versprödungsneigung die Herstellung von Erzeugnissen und größeren Querschnitten zu er-

leichtern und damit das Erzeugnisangebot hinsichtlich der mit gewährleisteten Eigenschaften lieferbaren Maße und Gewichte wesentlich erweitern zu können, müssen neben der erfindungsgemäß optimalen Abstimmung der Hauptlegierungselemente Chrom, Molybdän und Nickel diejenigen Legierungselemente bzw. Eisen-Begleitelemente, welche die Versprödungsneigung verstärken bzw. die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigen, in möglichst niedrigen Grenzen gehalten werden.

So sind die Gehalte an Phosphor auf höchstens 0,025 % und die an Schwefel auf höchstens 0,010 % begrenzt, die Summe ihrer Gehalte auf 0,030 %. Für letztere wird jedoch eine Grenze von höchstens 0,020 % bevorzugt.

Aus gleichem Grund sollen zweckmäßiger Weise die Gehalte an Silizium und auch Mangan jeweils bis zu 1 % auf jeweils höchstens 0,50 % begrenzt werden, bevorzugt jedoch auf noch kleinere Gehalte als jeweils 0,20 %.

Für gewisse Korrosionsbeanspruchungen werden den erfindungsgemäßen Stählen bis zu 3 % Kupfer und bis zu 2 % Silizium zugesetzt, bevorzugt 0,5 bis 2,0 % für die Verbesserung insbesondere der Schwefelsäurebeständigkeit und 0,6 bis 2,0 % Silizium ggf. im teilweisen Austausch gegen eine entsprechende Menge an Molybdän, im Verhältnis 4 x % Si: 3 x % Mo, wobei jedoch mindestens 1,5 % Mo im Stahl enthalten bleiben müssen.

Der Zusatz von 1,0 bis 4,0 % Nickel verbessert in bekannter Weise die mechanischen Eigenschaften, d.h. insbesondere die Kaltzähigkeit und die Säurebeständigkeit. Als engere Grenzen werden Gehalte von 2,5 bis 4,0 % Nickel beansprucht, bevorzugt jedoch werden Gehalte von 3,2 bis 3,8 %.

Grundsätzlich sind die Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff so niedrig wie schmelztechnisch möglich zu halten, die Grenzgehalte sind mit 0,002 bis 0,04 % Kohlenstoff und mit 0,01 bis 0,06 %

Stickstoff festgelegt. Die Gehaltssumme für Kohlenstoff und Stickstoff ist auf höchstens 0,070 % (C + N) festgelegt, bevorzugt jedoch auf höchstens 0,050 %.

Zur Sicherstellung der Korrosionsbeständigkeit, insbesondere gegen interkristalline Korrosion nach an sich bekannten Legierungsregeln müssen die Gehalte an Kohlenstoff- bzw. Stickstoff-abbindenden Stabilisierungselementen, d.h. an Niob, Zirkon, Titan und auch an Aluminium auf die Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte stöchiometrisch abgestimmt werden. Dementsprechend muß die Summe der Gehalte an Niob und Zirkon sowie aus dem 3.4fachen Aluminium-und/oder aus dem 1.9fachen Titangehalt mindestens das 10fache und höchstens das 20fache der Gehaltssumme an Kohlenstoff und Stickstoff betragen (vgl. Bild 4), jedoch zusätzlich auch höchstens das 12fache dieser Gehaltssumme % (C + N) zuzüglich 0,16 %. Diese Stabilisierungsvorschriften entsprechen den Gleichungen:

$$\% (\text{Nb} + \text{Zr}) + 1,9 \times \% (1,8 \times \text{Al} + \text{Ti}) \geq 10 \times \% (\text{C} + \text{N}) \quad (\text{III})$$

$$\% (\text{Nb} + \text{Zr}) + 1,9 \times \% (1,8 \times \text{Al} + \text{Ti}) \leq 20 \times \% (\text{C} + \text{N}) \quad (\text{IV})$$

und zusätzlich

$$\% (\text{Nb} + \text{Zr}) + 1,9 \times \% (1,8 \times \text{Al} + \text{Ti}) \leq 12 \times \% (\text{C} + \text{N}) + 0,1 \% \quad (\text{V}).$$

Dadurch werden die schädlichen Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff stabil abgebunden und darüber hinausgehende zu hohe Gehalte der Versprödung begünstigenden Elemente Niob, Zirkon und insbesondere Titan ausgeschlossen.

Zur Vermeidung von Schweißbrüchigkeit werden die Niobgehalte auf Zusätze von 0,15 % bis 0,45 % begrenzt, bevorzugt auf höchstens 0,30 % in Verbindung mit entsprechender Begrenzung der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte.

In Abstimmung auf die Höchstgehalte an Kohlenstoff und Stickstoff von 0,070 % bzw. bevorzugt 0,050 % wird die Gehaltssumme $\% (\text{Nb} + \text{Zr}) + 1,9 \times \% (1,8 \times \text{Al} + \text{Ti})$ auf 0,80 % begrenzt, bevorzugt auf 0,60 %.

Gemäß der Stabilisierungssumme $\% (\text{Nb} + \text{Zr}) + 1,9 \times \% (1,8 \times \text{Al} + \text{Ti})$ kann ein Teil des Aluminiums durch die 1,8fache Menge Titan ersetzt werden, zur Sicherstellung einer ausreichenden Desoxydation u.a. mittels Aluminium soll jedoch ein Rest-Aluminiumgehalt von mindestens 0,005 % verbleiben. Wegen der erheblich stärker Versprödung auslösenden Wirkung von Titan im Vergleich zum Niob wird der Titanzusatz jedoch vorzugsweise auf Gehalte kleiner als 0,10 % begrenzt.

Gegenüber dem aus DE-PS 27 01 329 bekannten Stand der Technik, d.h. bezüglich der Strukturstabilität, der Kaltzähigkeit und insbesondere der Lieferfähigkeit bestimmter Erzeugnisquerschnitte mit gewährleisteten mechanisch-technologischen, korrosions-chemischen und Verarbeitungseigenschaften, sind seither hinsichtlich der genannten Eigenschaften keine wesentlichen Verbesserungen bekannt geworden (TEW-Technische-Berichte Bd. 8, 1982 S. 97/110).

Dem gegenüber werden durch die Legierungsoptimierung die betroffenen hochlegierten ferritischen Chrom-Molybdän-Nickel-Stähle erfindungsgemäß soweit verbessert, daß einerseits deren Erzeugung

nach bekannten Blasstahlverfahren wie z.B. VOD (Vakuum-Sauerstoff-Frischen und nunmehr auch AOD (Argon-Sauerstoff-Frischen), letzteres mit ggf. noch deutlich höheren Summengehalten an Kohlenstoff und Stickstoff als 0,040 % und anschließend über Stranggußanlagen für Knüppel oder Brammen ermöglicht wird und gleichzeitig andererseits hohe Festigkeitswerte und gute Kaltzähigkeits- sowie Verarbeitungseigenschaften einschließlich der Schweißbarkeit nunmehr auch für Flacherzeugnisse wie Bleche und Bänder bis mindestens 25 mm Dicke und Stab- bzw. Schmiedeabmessungen bis mindestens 100 mm Dmr. gewährleistet werden können.

Gewährleistet werden bis zu den genannten Querschnitten 0,2-Grenzen von mindestens 520 N/mm², Zugfestigkeiten von 600 bis 750 N/mm², Bruchdehnungen A₅ von mindestens 20 % (längs) und mindestens 15 % (quer) sowie Kerbschlagwerte (ISO-V-Proben) von mindestens 60 J (längs) und 45 J (quer) bei Raumtemperatur und bei 0 °C Kerbschlagwerte von mindestens 40 J (längs) und 30 J (quer).

Damit ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Stähle bei Lieferung entsprechend dicker Bleche - einschließlich plattierter Bleche - nunmehr auch für die Belange der Chemie-Industrie einschließlich dem Druckbehälterbau zur Diskussion gestellt.

Schließlich können die erfindungsgemäß erzeugten Stahlschmelzen auch in üblicher Weise in Standformen zu Gußblöcken oder -Brammen abgegossen werden müssen dann jedoch ohne Zwischenabkühlung, aber nachgewärmt in der ersten Hitze in Walzknüppeln bzw. Walzblöcken oder Walzbrammen ausgewalzt bzw. geschmiedet werden.

Der erfindungsgemäß erreichte wesentliche technische Fortschritt bezüglich der Liefermöglichkeiten für hochlegierte ferritische Chrom-Molybdän-Nickel-Stähle gegenüber dem noch bis Juni 1982 geltenden Stand der Technik (vgl. TEW-Technische Berichte Bd. 8, 1982, S. 97/110), wie er auf der Grundlage des Patents DE

27 01 329 bereits im Januar 1977 erreicht war, wird nachfolgend mit Versuchsergebnissen belegt.

Als kennzeichnend für die Strukturstabilität gegenüber Versprödung zeigt Bild 5 die Kaltzähigkeitseigenschaften erfindungsgemäßer Stähle als Prüfergebnisse der Kerbschlagarbeit in Abhängigkeit von der Prüftemperatur. Die Streubänder gelten einerseits für zwanzig VOD-Schmelzen mit 50 bzw. 30 t Schmelzengewicht mit üblichen Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehalten von 0,005 bis 0,026 % C und 0,011 bis 0,026 % N und andererseits für dreizehn 0,1 t VIM-Schmelzen (Vakuum-Induktion-Schmelzen) mit erhöhten Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehalten von 0,012 bis 0,026 % C und 0,028 % bis 0,052 % N, wie sie beispielsweise bei AOD-Erschmelzung anfallen können. Weitere Angaben über diese Schmelzen sind in Tafel 1 vergleichend gegenübergestellt.

Tafel 1

		VOD	VIM
‰ (C + N)	Mittel Streuung	0,0275 0,016/0,043	0,0581 0,042/0,06
(Nb + Zr + 3,4 Al + 1,9 Ti)	Mittel Streuung	0,494 0,315/0,79	0,868 0,59/0,97
<u>(Nb + Zr + 3,4 Al + 1,9 Ti)</u> (C + N)	Mittel Streuung	15,96 12,35/19,2	14,9 11,8/18,9
0,2-Grenze (N/mm ²)	Mittel Streuung	585 574/631	591,7 570/616
Zugfestigkeit (N/mm ²)	Mittel Streuung	665 647/699	668,7 637/681
Bruchdehnung A ₅ (%)	Mittel Streuung	21,5 19,2/24,3	22,7 20,0/25,4
Kerbschlagarbeit (J)	Mittel (RT) Streuung (RT)	136 110/158	101 95/117
	Mittel (0 °C) Streuung (0 °C)	119 90	64 44/77
Streckgrenzen- Verhältnis (R _p 0,2/R _m)	Mittel	0,88	0,885
ÜT _{50/W} ¹⁾ (°C)	Mittel	- 34,1 °C	- 8,7 °C

1) Übergangstemperatur für Zäh-/Sprödbbruch mit 50 J Kerbschlagarbeit = ÜT₅₀

Die gewährleistete Kerbschlagarbeit für DVM-Proben von 70 J bei 25 °C und 40 J bei 0 °C wird bei den üblichen VOD-Schmelzen mit hoher Sicherheit eingehalten und auch bei den VIM-Schmelzen nicht unterschritten.

Als Nachweis für die Einhaltung der gewährleisteten mechanischen Eigenschaften bis zu Blechdicken von mindestens 25 mm wurden die Festigkeits- und Kerbschlagwerte von 5, 8, 10 15 und 25 mm dicken Blechen mit TÜV-Abnahmezeugnis 3,1 c an Querproben aus N = 50 Blechen bei 25 °C, aus N = 30 Blechen bei 200 °C und N = 20 Blechen bei 300 °C geprüft, ferner an jeweils 2 bis 3 Parallelproben DVM und ISO-V die Kerbschlagarbeit bei 25 °C.

Die chemische Zusammensetzung der vier Schmelzen, aus denen die Gröbblechfertigung durchgeführt wurde, sind in Tafel 2 zusammengestellt. Die 25 mm-Bleche wurden weitgehend aus der Schmelze C gefertigt, die 15 mm-Blech z.T. auch aus den übrigen Schmelzen A, B und D.

Tafel 2

Schmelze	Legierungsgehalte in %			
	A	B	C	D
C	0,009	0,009	0,010	0,005
Cr	28,0	28,3	27,7	27,9
Mo	2,34	2,36	2,22	2,25
Ni	3,7	3,9	3,8	3,6
Nb	0,36	0,41	0,35	0,35
Zr	0,03	0,03	0,07	0,01
N	0,018	0,015	0,024	0,020
(C + N)	0,027	0,024	0,034	0,025
$\frac{(\text{Nb} + \text{Zr} + 3,4 \text{ Al} + 1,9 \text{ Ti})}{(\text{C} + \text{N})}$	14,58	18,39	12,49	15,45
ÜT _{50/W} (°C)	- 39	- 35	- 41	- 42
ÜT _{50/L} (°C)	- 5	+ 9	+ 9	- 12
ÜT _{50/W} -ÜT _{50/L} (°C)	- 34	- 44	- 32	- 30

Bild 6 enthält die Ergebnisse. Ebenso wie bei 25 °C wurden die Mindestwerte der 0,2-Grenze von mindestens 350 N/mm² bei 200 °C und 320 N/mm² bei 300 °C nicht nur eingehalten, sondern in allen Fällen deutlich überschritten. Bei den Werten der Bruchdehnung wurden nur bei den 25 mm-Bleichen und nur bei einem von N = 10 Bleichen der Mindestwert 15 % für Querproben eingestellt. Bei den Kerbschlagwerten liegen die Mittelwerte der Querproben erheblich über den Gewährleistungswerten 50 J bei DVM- und 45 J bei ISO-V-Proben, die gefundenen jeweils niedrigsten Werte lagen nur in einzelnen Ausnahmefällen bei Einzelproben kurz unter den Soll-Werten, wobei dann der Mittelwert des betroffenen Probensatzes (2 bis 3) stets über dem Soll-Wert gefunden wurde.

Schließlich wird in Bild 7 als Vergleichsmaß für die Kaltzähigkeit bzw. Versprödungsneigung die Kerbschlag-Übergangstemperatur (ÜT₅₀) bzw. Spröbruchtemperatur für verschiedene ferritische Chrom-Molybdän-(Nickel)-Stähle in Abhängigkeit von der Prüftemperatur nach Angaben aus dem Schrifttum (TEW-Techn. Berichte Bd. 8, 1982, S. 97/110) dargestellt. Während der erfindungsgemäße Stahltyp 1.4575 bis 25 mm Dicke in seiner Kaltzähigkeit praktisch nicht beeinträchtigt wird und (nach Abschrecken in Wasser) erst bei rd. 50 mm Blechdicke einen Anstieg der Übergangstemperatur auf etwa 0 °C zeigt, erfahren die hochreinen, sehr Kohlenstoff- und Stickstoff-armen Vakuum-Stähle 26-1 E (Cr-Mo) und 29-4 diesen Anstieg bereits bei dünneren Bleichen bis rd. 10 mm. Ganz besonders versprödungsempfindlich ist der Nickel-freie einfache 26-1 CrMo-Stahl mit Titan-Zusatz, der offensichtlich schon bei 3 mm dicken Bleichen bei Raumtemperatur versprödet. Für die beiden in Bildern 1 und 2 eingezeichneten Legierungstypen 26-3 CrMo und 25-4 CrMo sowie für die Handelsstähle CrMoNi 26-3-3 Ti und 25-4-4 Ti sind hierzu vergleichbare Angaben nicht bekannt geworden.

Thyssen Edelstahlwerke
Aktiengesellschaft

A n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Erzeugung und Verarbeitung von Stahlerzeugnissen (Halbzeug und Fertigprodukte) aus hochkorrosionsbeständigen ferritischen Chrom-Molybdän-Nickel-Stählen (Superferrite) mit folgender chemischer Zusammensetzung:

21	bis 31	% Chrom
1,5	bis 3,5	% Molybdän
1,0	bis 4,0	% Nickel
0,002	bis 0,04	% Kohlenstoff
0,01	bis 0,06	% Stickstoff
0,10	bis 0,60	% Niob
0,005	bis 0,50	% Zirkonium
0,005	bis 0,20	% Aluminium
	bis 0,025	% Phosphor
	bis 0,010	% Schwefel
	bis 0,25	% Titan
	bis 2,0	% Silizium
	bis 1,0	% Mangan
	bis 3,0	% Kupfer
	bis 0,01	% jeweils an Calcium, Magnesium, Cer- bzw. Cermischmetall, Bor,
Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen		

— wobei die Gehaltssumme an Chrom, dem 8fachen an Molybdän und dem 6fachen an Silizium auf mindestens 40 % und höchstens 50 % begrenzt ist nach den Gleichungen:

$$\% \text{ Cr} + 8 \times \% \text{ Mo} + 6 \times \% \text{ Si} \geq 40 \% \quad (\text{I})$$

$$\% \text{ Cr} + 8 \times \% \text{ Mo} + 6 \times \% \text{ Si} \leq 50 \% \quad (\text{II})$$

und wobei die Gehaltssumme aus den insbesondere Kohlenstoff- und Stickstoff abbindenden Elementen Niob und Zirkonium sowie aus dem 3,4fachen vom Aluminiumgehalt und dem 1,9fachen vom Titangehalt mindestens das 10fache und höchstens das 20fache der Gehaltssumme an Kohlenstoff und Stickstoff beträgt, jedoch zusätzlich auch höchstens das 12fache dieser Gehaltssumme $\% (\text{C} + \text{N}) + 0,16 \%$, und zwar nach den Gleichungen:

$$\% (\text{Nb} + \text{Zr}) + 1,9 \times \% (1,8 \times \text{Al} + \text{Ti}) > 10 \times \% (\text{C} + \text{N}) \quad (\text{III})$$

$$\% (\text{Nb} + \text{Zr}) + 1,9 \times \% (1,8 \times \text{Al} + \text{Ti}) < 20 \times \% (\text{C} + \text{N}) \quad (\text{IV})$$

$$\% (\text{Nb} + \text{Zr}) + 1,9 \times \% (1,8 \times \text{Al} + \text{Ti}) < 12 \times \% (\text{C} + \text{N}) + 0,16 \% \quad (\text{V})$$

- dadurch gekennzeichnet, daß die nach bekannten Blasstahlverfahren wie z.B. VOD (Vakuum-Sauerstoff-Frischen), AOD (Argon-Sauerstoff-Frischen) o.ä. hergestellten Stahlschmelzen über Stranggußanlagen zu Guß-Knüppeln- oder Gußbrammenformaten abgegossen und anschließend wahlweise ohne oder mit Zwischenabkühlung und ggf. Wiedererwärmung - in der ersten, d.h. Schmelzhitze - zu Walzblock- und Staberzeugnissen oder zu Flacherzeugnissen wie Grobbleche und Warmbänder verarbeitet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Chromgehalte von 23 bis 29 %.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2 gekennzeichnet durch eine Begrenzung der Gehaltssumme $\% \text{ Cr} + 8 \times \% \text{ Mo} + 6 \times \% \text{ Si}$ auf mindestens 42 % bis höchstens 48 %.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3 gekennzeichnet durch eine Begrenzung der Gehaltssumme % (C + N) auf höchstens 0,070 %, bevorzugt auf höchstens 0,050 %.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Begrenzung der Gehaltssumme % (P + S) auf höchstens 0,030 % bevorzugt jedoch auf höchstens 0,020 %.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, gekennzeichnet durch Nickelgehalte von 2,5 bis 4,0 %, bevorzugt von 3,2 bis 3,8 %.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet durch eine Begrenzung der Niobgehalte auf 0,15 bis 0,45 %, bevorzugt auf höchstens 0,30 %.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, gekennzeichnet durch Begrenzung der Summe % (Nb + Zr) + 1,9 x % (1,8 x Al $\pm$ Ti) auf höchstens 0,80 %, bevorzugt auf höchstens 0,60 %
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Aluminiums durch die 1,8fache Menge Titan ersetzt wird, höchstens jedoch bis zum Mindest-Aluminiumgehalt von 0,005 %.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, gekennzeichnet durch Titangehalte von höchstens 0,15 %, bevorzugt jedoch von höchstens 0,10 %.
11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, gekennzeichnet durch Begrenzung des Siliziumgehaltes auf höchstens 0,50 %, bevorzugt auf höchstens 0,20 %
12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, gekennzeichnet durch Zusatz von Silizium in einer Menge von 0,6 bis 2 % als Ersatz für eine entsprechende Menge Molybdän im Verhältnis 4 x (% Si): 3 x (% Mo), wobei jedoch mindestens 1,5 % Mo enthalten bleiben.

13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12, gekennzeichnet durch Begrenzung des Mangangehaltes auf höchstens 0,50 %, bevorzugt auf höchstens 0,20 %.
14. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 13, gekennzeichnet durch Zusatz von Kupfer in einer Menge von 0,5 bis 2 %.
15. Verfahren zur Erzeugung und Verarbeitung von Stählen nach Ansprüchen 1 bis 14 ohne Zwischenabkühlung in einer Hitze vom Abguß über Stranggußanlagen bis zur Warmformgebung zu Walz- oder Schmiedeerzeugnissen.
16. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 15 zur Erzeugung von Blechen und Bändern bis mindestens 25 mm Dicke und Stababmessungen bis zu mindestens 100 mm ϕ , mit gewährleisteten Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften.
17. Verfahren zur Erzeugung und Verarbeitung von Stählen nach Ansprüchen 1 bis 16, deren mechanische Eigenschaften gekennzeichnet sind durch 0,2-Grenzen von mindestens 520 N/mm², Zugfestigkeiten von 600 bis 750 N/mm², Bruchdehnungen A₅ von mindestens 20 % (längs) und mindestens 15 % (quer) sowie Kerbschlagwerten (ISO-V) von mindestens 60 J (längs) und 45 J (quer) bei + 25 °C und mindestens 40 J (längs) und 30 J (quer) bei 0 °C.
18. Verfahren zur Erzeugung und Verarbeitung von Stählen nach Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die nach Anspruch 1 erzeugten Stahlschmelzen (nicht über Stranggießanlagen, sondern) in üblicher Weise zu Gußblöcken oder -Brammen abgegossen werden, sie müssen dann jedoch ohne Zwischenabkühlung in der 1. Hitze zu Walzblöcken oder Walzbrammen ausgewalzt oder geschmiedet werden.

Fig.1

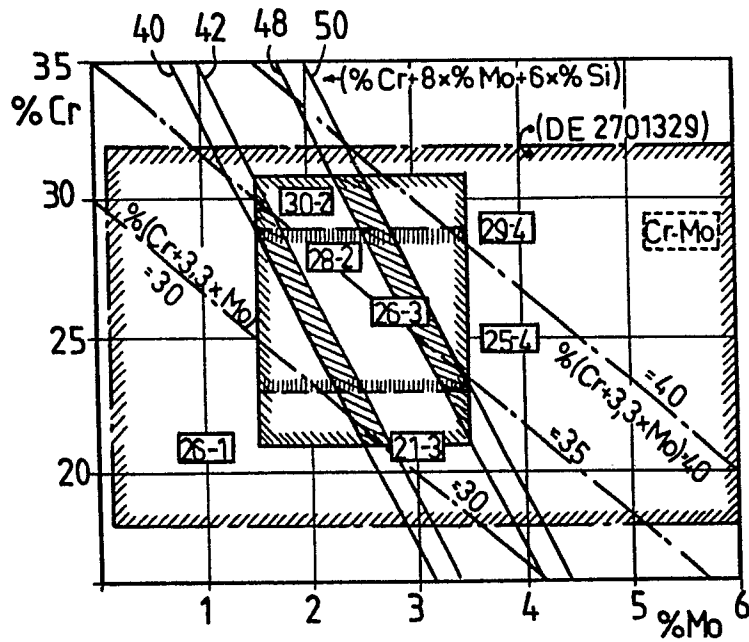


Fig.2

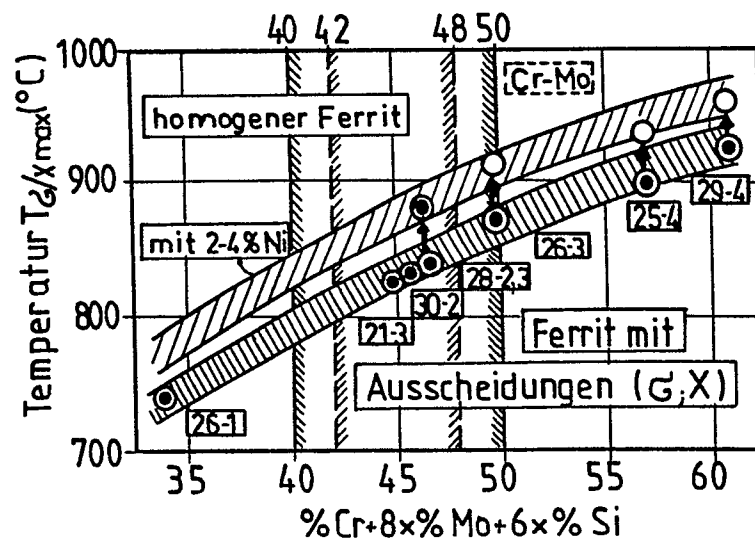
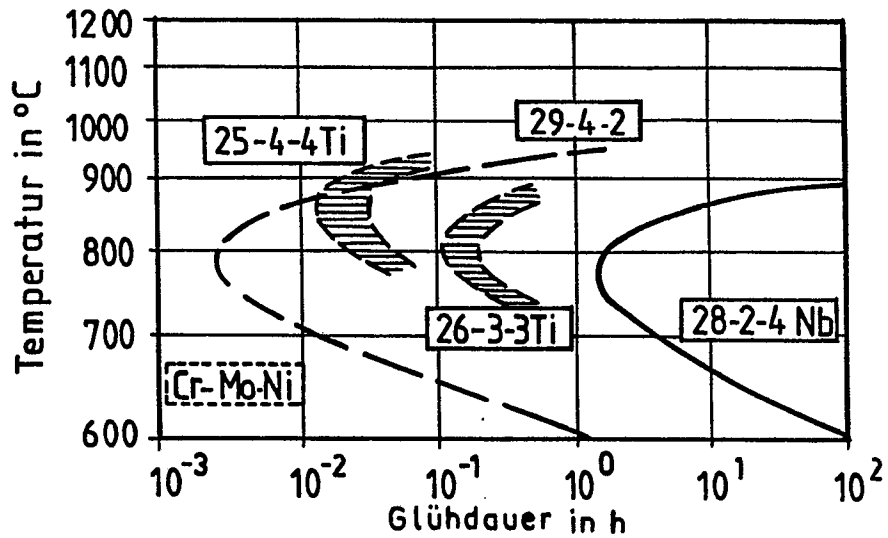


Fig.3



Versprödung (Q, X-Phase) ferritischer
Cr Mo Ni (Nb/Ti)-Stähle (150=Vi AV=50J)

Fig.4

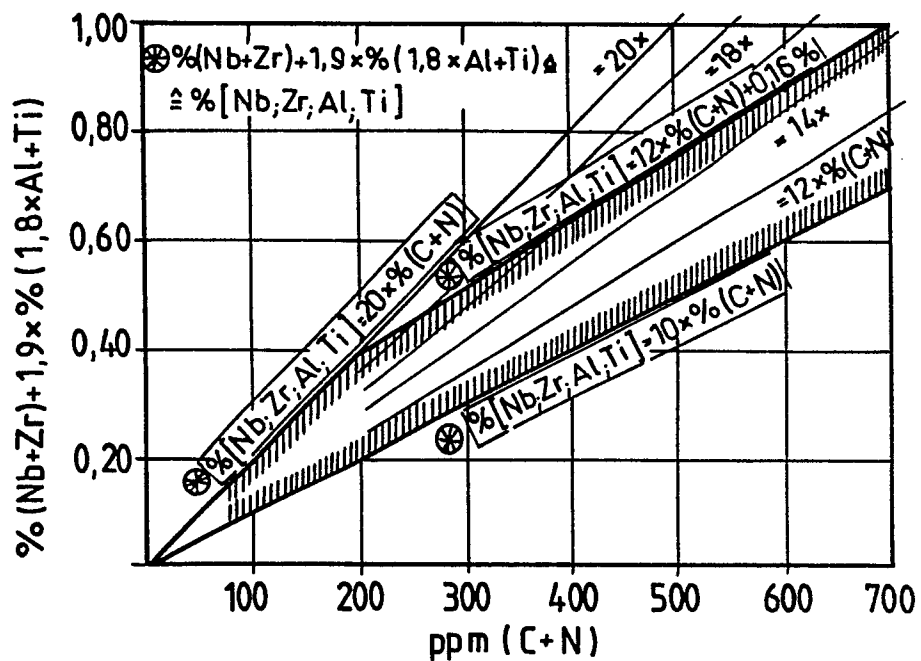


Fig.5

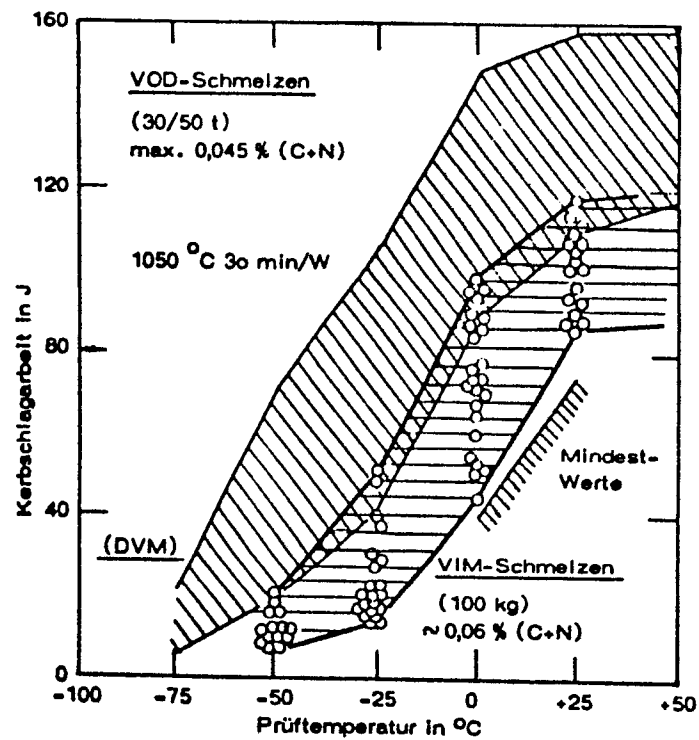


Fig.7

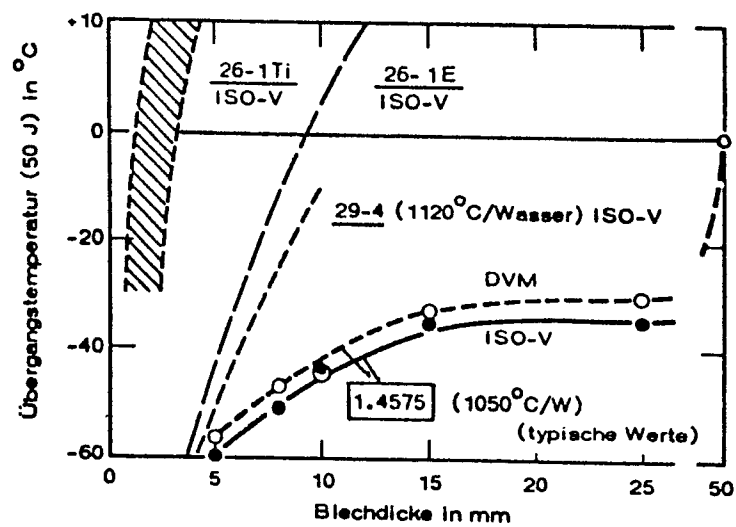


Fig.6

